

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-191490

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月13日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 5 B 33/14
33/22

識別記号

F I

H 0 5 B 33/14
33/22

A
A

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号

特願平9-360274

(22) 出願日

平成9年(1997)12月26日

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72) 発明者 細川 秀記

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 藤川 久喜

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 吉田 研二 (外2名)

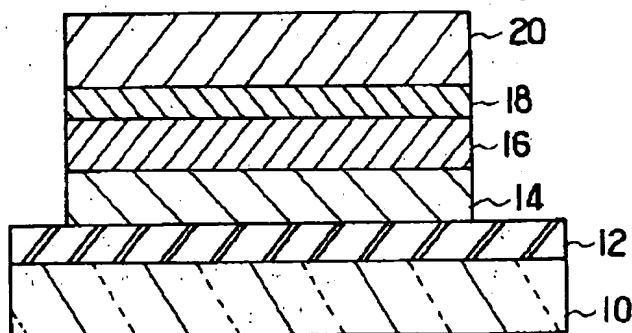
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】 有機EL素子の寿命の向上する。

【解決手段】 ガラス基板10上に透明陽極電極12、正孔輸送層14、発光層16、電子注入層18、金属陰極電極20を形成する。そして、電子注入層18の材料としてアルカリ土類金属のフッ化物 (MgF_2 、 CaF_2 、 SrF_2 、 BaF_2)) を含むものを用いる。電子注入層18の厚さは、例えば0.1nm~20nmとすることが好適である。アルカリ土類金属のフッ化物はアルカリ金属の化合物やアルカリ土類金属の酸化物に比べ、水との反応性が小さく、吸水しにくい。よって、素子の発光効率は、アルカリ金属の化合物やアルカリ土類金属の酸化物を用いた従来の有機EL素子と同程度の高い特性としつつ、素子の寿命を従来の素子に比較して格段に長くすることが可能となる。



(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に形成された透明陽極電極と、陰極電極との間に、正孔輸送層、有機材料からなる発光層、電子注入層をこの順で挟持し、

前記陽極電極から前記正孔輸送層を介して前記発光層に正孔を注入し、前記陰極電極から前記電子注入層を介して前記発光層に電子を注入することで前記発光層を発光させる有機エレクトロルミネッセンス素子であり、前記電子注入層として、アルカリ土類金属のフッ化物を含む材料を用いることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、一対の電極間に正孔輸送層と、有機材料からなる発光層と、電子注入層とを備え、両電極から正孔輸送層及び電子注入層を介して発光層にキャリアを注入することによって発光層を発光させる有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子という）、特に、その電子注入層に関する。

【0002】

【従来の技術】有機EL素子を利用した平面ディスプレイや、平面光源は、次世代のディスプレイ材料として大きな注目を浴びており、研究開発が盛んに行われている。特に、有機EL素子を利用すれば、直流低電圧駆動、高視野角、自発光などの特徴を有する高解像度ディスプレイが実現可能であり、その利用価値は非常に高いと考えられている。

【0003】有機EL素子は、ガラス基板上の透明電極（陽極）／発光層／金属電極（陰極）の積層を基本構造とし、陽極には仕事関数の大きな物質が用いられ、陰極には仕事関数の小さな物質が用いられ発光層に有機材料が用いられている。そして、両電極から発光層に注入される正孔と電子とが、発光層で再結合することによって発光する。

【0004】このような有機EL素子の実用化に際しては、素子寿命が短いことが問題となっている。短寿命の一因は、陰極から発光層への電子注入効率を高くし、陰極電極としての安定性を保つため、例えば、仕事関数の小さい（活性な）金属Mgと、仕事関数の大きい（安定な）金属Agの合金を陰極材料として用いていることが挙げられる。このような合金電極の場合、Mg単体の電極のように急激な酸化は生じないが、大気中の水分と徐々に反応して酸化が進み、劣化するからである。

【0005】一方、例えば特開平9-17574号公報に示されるように、発光層と金属陰極電極との間に電子注入層を設け、Al等の仕事関数が大きい金属を陰極電極に用い、電子注入層としてアルカリ金属の化合物（酸化物、過酸化物、複合酸化物、ハロゲン化物、窒化物、アルカリ金属塩）或いはアルカリ土類金属の酸化物などを用いることが提案されている。これらの材料は単体の

アルカリ金属に比較して化学的に安定であるため、電子注入層にこれらアルカリ金属の化合物又はアルカリ土類金属の酸化物を用いることで、素子の長寿命化が可能となっている。また、このような電子注入層を設けることで、電子の注入効率などが向上することが見出されている。この注入効率の向上は、電子注入層のアルカリ金属の化合物或いはアルカリ土類金属の酸化物によって、陰極電極から有機発光層を見た場合の電子に対する障壁が低下し、発光層に電子が注入されやすくなることに起因している。このため、陰極電極として仕事関数の大きな材料を用いても、低い駆動電圧での高効率な電子注入が可能となり、素子の発光効率の向上に寄与することとなる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、電子注入層に用いられているこれらアルカリ金属の化合物（酸化物、過酸化物、複合酸化物、ハロゲン化物、窒化物、アルカリ金属塩）や、アルカリ土類金属の酸化物は、アルカリ金属単体に比べれば安定であるとはいえ、水分の吸着や潮解性の性質を有する。このため成膜中においても、成膜後素子が形成された後においても、水と反応し、化合物自体の変質或いは吸着した水により陰極電極が酸化されてしまい、素子の寿命は依然として不十分である。

【0007】本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、素子寿命が長く、かつ発光効率の高い有機EL素子の提供を目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明はなされたものであり、基板上に形成された透明陽極電極と、陰極電極との間に、正孔輸送層、有機材料からなる発光層、電子注入層をこの順で挟持し、前記陽極電極から前記正孔輸送層を介して前記発光層に正孔を注入し、前記陰極電極から前記電子注入層を介して前記発光層に電子を注入することで前記発光層を発光させる有機EL素子であって、前記電子注入層として、アルカリ土類金属のフッ化物を含む材料を用いることを特徴とする。

【0009】また、本発明において、該電子注入層の厚みは、0.1nm～20nmの範囲内とすることが好適である。

【0010】本発明では、このように電子注入層にアルカリ土類金属のフッ化物（MgF₂、CaF₂、SrF₂、BaF₂）を使用することにより、有機EL素子の安定性と素子の寿命の改善を可能としている。これは、アルカリ土類金属のフッ化物が、従来用いられているアルカリ金属の化合物或いはアルカリ土類金属の酸化物に比べて水との反応性が低く、成膜中における吸水が少ないためである。また、成膜後、外部からの水の侵入に対しても低い吸水性を示すことも理由の一つである。更に、アルカリ土類金属のフッ化物は、アルカリ金属の化

(3)

化合物に比べて融点が高いため、耐熱安定性も改善することができる。また、本発明では、電子注入層を設けることで、陰極電極から発光層への電子注入が容易、つまり電子注入効率の向上が可能であり、素子の駆動電圧を低くでき、高い発光効率を実現することができる。

【0011】アルカリ金属の化合物或いはアルカリ土類金属の酸化物は、図2(a)のような面心立方構造(NaCl構造)又は図2(b)のような体心立方構造(CsCl構造)を備える。面心立方構造は、 Na^+ (或いは Cl^-)の構成する八面体の隙間に Cl^- (或いは Na^+)が入り込むような構造であり、各 Na^+ の周りには6個の Cl^- が位置し、各 Cl^- の周りには6個の Na^+ が位置する。体心立方構造は、六面体の各格子点に Cl^- (或いは Cs^+)が位置し、各格子点の対角線の交点、つまり六面体の中心に Cs^+ (或いは Cl^-)が位置している。

【0012】これに対し、アルカリ土類金属のフッ化物は、図2(c)のようにホタル石(CaF_2)構造又は図2(d)の用にルチル(TiO_2)構造を備えている。ホタル石構造は、例えば、 Ca^{2+} が面心立方構造をとり、 Ca^{2+} の構成する四面体の隙間に F^- が入り込んでいる。そして、各 Ca^{2+} の周りに8個の F^- が位置し、各 F^- の周りに4個の Ca^{2+} が位置する。ルチル構造は、 Ti^{4+} が体心立方格子構造をとり、この Ti^{4+} の周りに6個の O^{2-} が位置し、この6個の O^{2-} が八面体を構成し、各 O^{2-} の周りに3個の Ti^{4+} が位置する。

【0013】アルカリ土類金属のフッ化物の結晶構造はこのようにホタル石構造或いはルチル構造をとるため、水を吸収し難く、潮解性を示さないとともに、電子注入層を構成した場合に、均一な膜を形成することができる。従って、有機EL素子の発光面上における発光ムラが小さくなり、素子の特性向上にも寄与する。

【0014】また、本発明において、電子注入層の材料としては、アルカリ土類金属のフッ化物単独には限られず、アルカリ土類金属のいずれかのフッ化物を含有していれば、他にアルカリ金属の化合物やアルカリ土類金属の酸化物を含んでも良い。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態(以下実施形態という)について、図面に基づいて説明する。

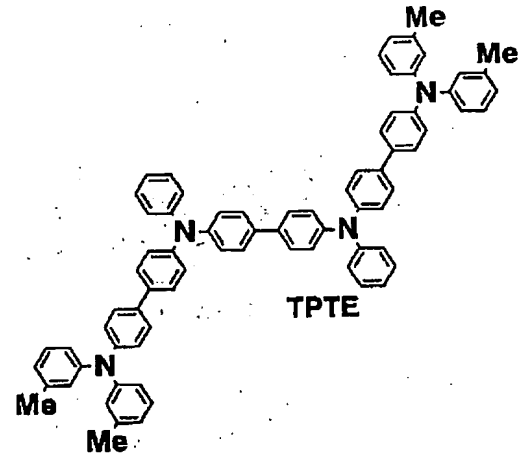
【0016】図1は、本実施形態に係る有機EL素子の構成を示す図である。ガラス基板10の上面には、透明陽極電極12が形成されている。この透明陽極電極12は、ITO(Indium Tin Oxide)、 SnO_2 、 In_2O_3 などが利用される。透明陽極電極12の上には、有機材料からなる正孔輸送層14及び発光層16が積層形成される。

【0017】正孔輸送層14には、主として芳香族アミン系材料が用いられる。例えば下式(1)に表すようなTPTE(トリフェニルアミン4量体)や、下式(2)

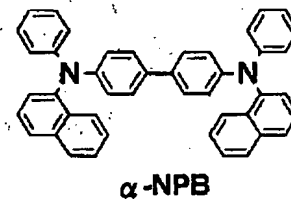
に表すような α -NPB(Bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl] benzidine)が好適である。

【0018】

【化1】



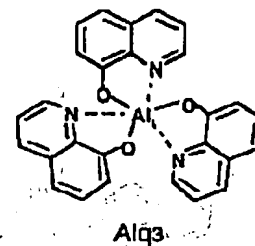
【化2】



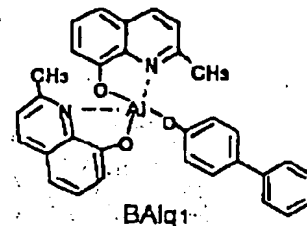
また、発光層16には、これまでに報告されている既知のどの材料を用いてもよい。例えば、化学式(3)～(20)に示すような青色から黄緑発光までの材料が利用可能である。

【0019】

【化3】

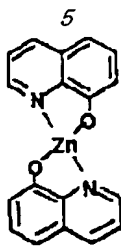


【化4】



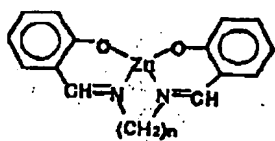
【化5】

(4)



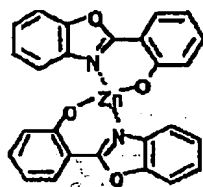
Znq2

【化6】



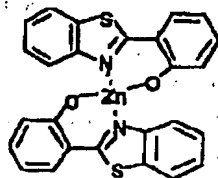
1AZM-Hex

【化7】



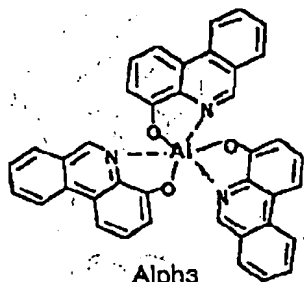
Zn(BOZ)2

【化8】



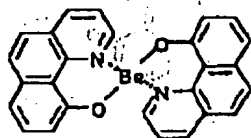
Zn(BTZ)2

【化9】



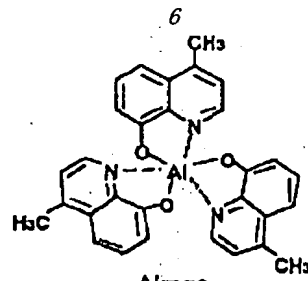
Alph3

【化10】



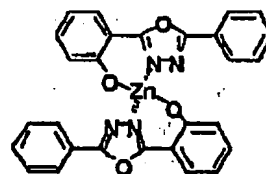
Bebq2

【化11】



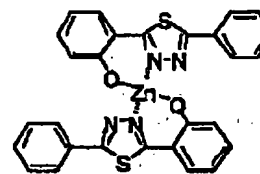
Almq3

【化12】



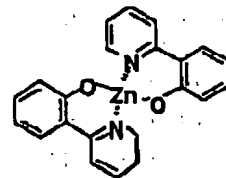
EM1

【化13】



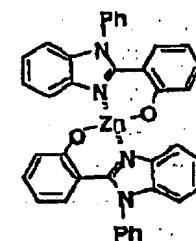
EM2

【化14】



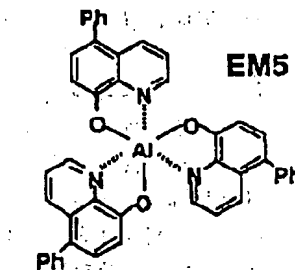
EM3

30 【化15】



EM4

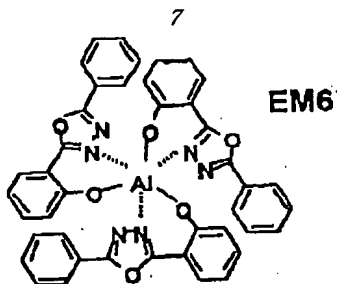
【化16】



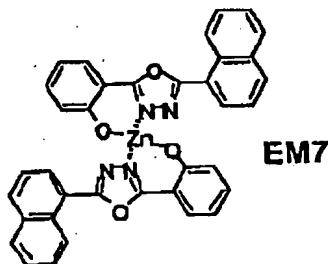
EM5

【化17】

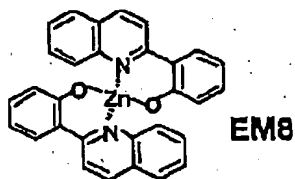
(5)



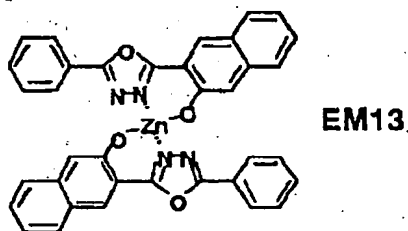
【化18】



【化19】



【化20】

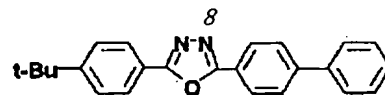


発光層16の上には、本実施形態の特徴であるアルカリ土類金属のフッ化物 (MgF_2 、 CaF_2 、 SrF_2 、 BaF_2) を材料として含む電子注入層18が形成されている。この電子注入層18は、概ね0.1nm~20nmの範囲内の厚さとする。電子注入層18の上には金属陰極電極20が形成されている。この金属陰極電極20の材料は、特に限定されず、例えば一般的なAlやAgなどが利用可能な他、Au、Cu、Crなどの金属材料でも良く、さらにはITOやZnO等の透明導電性酸化物を用いてもよい。

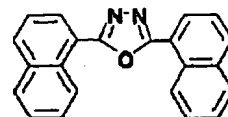
【0020】また、発光層16と電子注入層18との間には、図示しない電子輸送層を設けても良い。この電子輸送層の材料としては、例えば化学式(21)~(24)に示すようなオキシジアゾール系の材料などが利用可能である。

【0021】

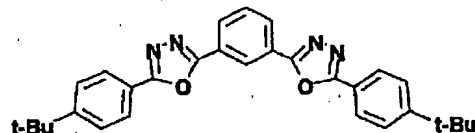
【化21】



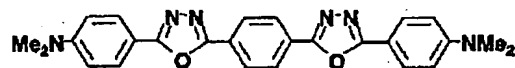
【化22】



【化23】



【化24】



【0022】

20 【実施例】 [実施例1] 次に、図1に示す本発明の有機EL素子の実施例1について説明する。

【0023】基板としては、透明陽極電極12としてITOが予め形成されているガラス基板10を用い、この基板に対し、有機アルカリ洗浄剤セミコクリーン56 (フルウチ化学)、純水、アセトン、エタノールの順で超音波洗浄を施した。その後ITO表面の有機汚染物質を除去するために、UVオゾン処理を行い、素早く基板を真空蒸着装置にセットした。次に、真空中で装置内に有機膜用のマスクを装着し、カーボンるつぽ加熱により、有機膜として、トリフェニルアミン四量体層 (正孔輸送層14)、キノリノールアルミ錯体 (発光層16) の順に成膜した。

【0024】その後、真空中でマスクを陰極用のものに変更し、真空蒸着法により、アルカリ土類金属のフッ化物 SrF_2 をクヌーセンセル加熱して0.5nmの厚さの電子注入層18を形成し、続いてAlをクヌーセンセル加熱して150nmの厚さの金属陰極電極20を形成した。なお、各膜の形成にあたり、真空蒸着装置内の真空度は、例えば 2×10^{-6} Torr以下に設定し、更に成膜レートは、例えば有機膜及び SrF_2 については約3nm/min、Alについては50~100nm/minとした。また、この実施例において、有機EL素子の発光面積は9mm²に設定している。

【0025】このような実施例1の方法によって作成した有機EL素子 (金属陰極電極Al/電子注入層 SrF_2) の発光輝度の寿命特性、印加電圧-発光輝度特性、注入電流密度-発光輝度特性、注入電流密度-発光効率特性の評価結果について、以下図3~図6を参照して説明する。なお、各図3~図6では、比較例1として金属陰極電極Alと発光層との間に電子注入層を設けない構

(6)

9

造の有機EL素子、比較例2として金属陰極電極Alとアルカリ金属のフッ化物LiFからなる電子注入層を備えた構造の有機EL素子を用い、これらの素子を上記実施例1と同様の条件で形成し、それぞれの特性について実施例1の有機EL素子と比較している。

【0026】図3は、発光輝度の寿命特性であり、縦軸は相対輝度、横軸は対数軸による素子の駆動時間（経過時間）を示している。また、図3は、上記実施例1、比較例1及び2の有機EL素子に対し、十分に窒素置換したチャンバー内において、駆動電流として素子に直流1mA（11mA/cm²）を流し、発光輝度が初期の半分（相対輝度0.5）になるまでの素子寿命を示している。図3に示されるように、電子注入層なしの比較例1は、0.5時間程度で相対輝度が0.5以下に低下してしまっておりその寿命は非常に短い。LiFの電子注入層を備える比較例2では、60時間程度で相対輝度が0.5以下となっている。これらに対し、実施例1の有機EL素子は、駆動時間60時間付近でも相対輝度は0.6程度にしか低下しておらず、電子注入層としてアルカリ土類金属のフッ化物SrF₂を用いることで素子の寿命が長くなっていることが分かる。

【0027】図4は、実施例1、比較例1及び比較例2の各有機EL素子の印加電圧－発光輝度特性を示し、縦軸は発光輝度（cd/m²）、横軸は陽極－陰極間への印加電圧（V）である。図4に示されるように、実施例1の素子は、比較例2の素子よりも多少劣るものの、電子注入層なしの比較例1の素子と比較して十分な低電圧駆動が可能となっている。

【0028】図5は、実施例1、比較例1及び2の有機EL素子の注入電流密度－発光輝度特性を示している。また図6は、注入電流密度－発光効率特性を示している。なお、図5において、縦軸が発光輝度（cd/m²）、横軸が対数軸による注入電流密度（mA/cm²）、図6においては縦軸が発光効率（lm/W）、横軸が対数軸による注入電流密度（mA/cm²）である。図5に示されるように、実施例1の有機EL素子の注入電流密度に対する発光輝度は、比較例2とほぼ同等であり、また図6に示されるように発光効率についても実施例1の有機EL素子は、比較例2と同程度の高い発光効率特性が得られている。

【0029】以上まとめると、実施例1の有機EL素子によれば、電子注入層としてアルカリ金属のフッ化物を用いた素子（比較例2）に対し、これと同程度の高い発光効率を実現しつつ、素子の寿命を5～10程度長くすることを可能としている。

【0030】【実施例2】実施例2では、電子注入層の材料として上記実施例1のSrF₂（厚さ0.5nm）の代わりに、同じくアルカリ土類金属のフッ化物であるCaF₂（厚さ0.5nm）を用いた有機EL素子を作製している。材料を変更する以外の他層の材料及び製造

10

条件は実施例1と同一である。

【0031】実施例2の有機EL素子（金属陰極電極Al／電子注入層CaF₂）と実施例1と同様の比較例1及び2の有機EL素子における発光輝度の寿命特性、印加電圧－発光輝度特性、注入電流密度－発光輝度特性、注入電流密度－発光効率特性の評価結果については、図7～図10に示す。

【0032】図7は、実施例2と比較例1及び2の各有機EL素子の発光輝度の寿命特性である。図7に示されるように実施例2の有機EL素子は、駆動時間60時間付近でも相対輝度は0.6程度にしか低下せず、電子注入層としてアルカリ土類金属のフッ化物CaF₂を用いた場合にも、SrF₂を用いた場合と同様に（実施例1及び図3参照）、素子の寿命が長くなっていることが分かる。

【0033】図8は、実施例2、比較例1及び比較例2の各有機EL素子の印加電圧－発光輝度特性を示している。図8に示されるように、実施例2の有機EL素子においても、上記実施例1の素子と同様に（図4参照）、比較例2の素子よりも多少劣るものの、電子注入層なしの比較例1の素子と比較して十分な低電圧駆動が可能となっている。

【0034】図9は、実施例2、比較例1及び2の有機EL素子の注入電流密度－発光輝度特性、図10は、各素子の注入電流密度－発光効率特性を示している。図9に示されるように、実施例2の有機EL素子の注入電流密度に対する発光輝度は、比較例2とほぼ同等であり、発光効率についても図10に示されているように実施例2の有機EL素子は、比較例2と同程度の高い発光効率特性が得られている。このように実施例2の有機EL素子は、その注入電流密度に対する発光輝度特性、及び発光効率について、実施例1と同様に高い特性が得られている（図5、図6参照）。

【0035】【実施例3】実施例3では、電子注入層として、上記実施例1及び2のSrF₂、CaF₂（厚さ0.5nm）の代わりに、同じくアルカリ土類金属のフッ化物であるBaF₂及びMgF₂（厚さ0.5nm）を用いた有機EL素子を作製した。電子注入層以外の材料は、実施例1と同一である。但し、有機材料の正孔輸送層及び発光層の膜厚をそれぞれ70nmと厚くしている。また、この実施例3では、有機膜を作製した後、金属電極用のマスクに変更するために、一度、大気中に試料を取り出している。その他の製造条件は実施例1と同じである。

【0036】実施例3の有機EL素子（金属陰極電極Al／電子注入層BaF₂、金属陰極電極Al／電子注入層MgF₂）と、同じ膜厚の有機膜を備えた比較例3（金属陰極電極Al／電子注入層LiF）と、同様の有機膜を備えた比較例4（金属陰極電極MgAg、電子注入層なし）のそれぞれの発光輝度の寿命特性、印加電圧

(7)

11

一発光輝度特性、注入電流密度一発光輝度特性、注入電流密度一発光効率特性の評価結果については、図11～図15に示す。なお、金属陰極電極としてのMgAg電極は、Al電極などと並んで一般的に使用されている電極である。

【0037】図11は、発光輝度の寿命特性である。実施例3では、素子作製工程中でマスク交換のため一旦大気に試料を曝している。このため、実施例1及び2の特性に比べると、有機膜に水が吸着するため、輝度の半減寿命が短くなっている。しかし、同じ条件で作製した比較例3及び4と比べると、実施例3のBaF₂及びMgF₂を用いた有機EL素子は、その寿命が大幅に改善されている。金属陰極電極成膜前に試料を大気中に取り出し、有機膜の表面に水が吸着したような条件であっても、アルカリ土類金属のフッ化物であるBaF₂及びMgF₂を電子注入層として用いることにより素子特性が安定となり、輝度の半減寿命も十分長くなることがわかる。

【0038】図12は、実施例3、比較例3及び4の有機EL素子の印加電圧一発光輝度特性を示している。実施例3のBaF₂及びMgF₂を用いた素子は、比較例3と比べると発光開始電圧がやや高いが、電子注入層を備えない比較例4よりも発光開始電圧は低く、十分な低電圧駆動が可能である。

【0039】図13は、実施例3、比較例3及び4の有機EL素子の注入電流密度一発光輝度特性を示している。なお、図13において、縦軸が対数軸による発光輝度(c d/m²)、横軸が対数軸による注入電流密度(mA/cm²)である。また、図14は、図13の特性に関し、注入電流密度0～200mA/cm²までの間の発光輝度を表している。図13及び図14に示されるように、実施例3の素子の注入電流密度に対する発光輝度は、比較例3及び4とほぼ同一である。

【0040】また、図15は、注入電流密度一発光効率を示している。図15に示されるように比較例3のAl/LiFの素子よりもやや発光効率は低下しているものの、比較例4のMgAg電極の素子に比べると十分な発光効率が得られていることがわかる。このように有機膜の膜厚を実施例1及び2よりも厚くしたり、金属陰極電極形成前に大気中での工程が付加されて有機膜表面に水が吸着した状態になっていても、安定に素子を作製することができる。そして、実施例1及び2と同様に、注入電流密度一発光輝度特性、注入電流密度一発光効率特性とともに高い特性が得られている。

【0041】

12

【発明の効果】以上説明したように本発明では、電子注入層の材料としてアルカリ土類金属のフッ化物を用いることで、アルカリ金属の化合物やアルカリ土類金属の酸化物に比べ、水との反応性が小さく、吸水し難く、これにより有機EL素子としての寿命を延ばすことを可能としている。一方で、素子の発光効率は従来のアルカリ金属の化合物やアルカリ土類金属の酸化物を用いた場合と同程度とすることができる。従って、高い発光効率で、寿命の長い有機EL素子を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施形態に係る有機EL素子の構成を示す図である。

【図2】 アルカリ土類金属のフッ化物とアルカリ金属の化合物及びアルカリ土類金属の酸化物の結晶構造の相違を示す図である。

【図3】 実施例1及び比較例の有機EL素子の発光輝度の寿命を示す図である。

【図4】 実施例1及び比較例の有機EL素子の印加電圧と発光輝度との関係を示す図である。

【図5】 実施例1及び比較例の有機EL素子の注入電流密度と発光輝度との関係を示す図である。

【図6】 実施例1及び比較例の有機EL素子の注入電流密度と発光効率との関係を示す図である。

【図7】 実施例2及び比較例の有機EL素子の発光輝度の寿命を示す図である。

【図8】 実施例2及び比較例の有機EL素子の印加電圧と発光輝度との関係を示す図である。

【図9】 実施例2及び比較例の有機EL素子の注入電流密度と発光輝度との関係を示す図である。

【図10】 実施例2及び比較例の有機EL素子の注入電流密度と発光効率との関係を示す図である。

【図11】 実施例3及び比較例の有機EL素子の発光輝度の寿命を示す図である。

【図12】 実施例3及び比較例の有機EL素子の印加電圧と発光輝度との関係を示す図である。

【図13】 実施例3及び比較例の有機EL素子の注入電流密度と発光輝度との関係を示す図である。

【図14】 図3の一部を拡大して特性を示した図である。

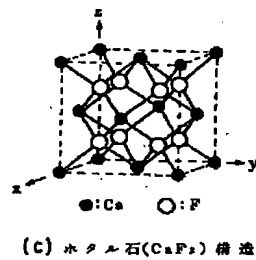
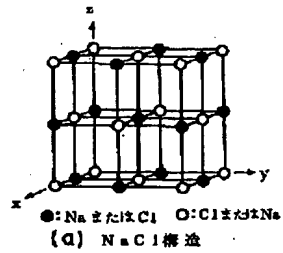
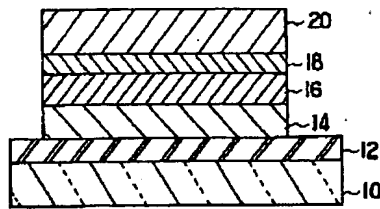
【図15】 実施例3及び比較例の有機EL素子の注入電流密度と発光効率との関係を示す図である。

【符号の説明】

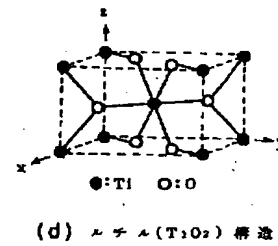
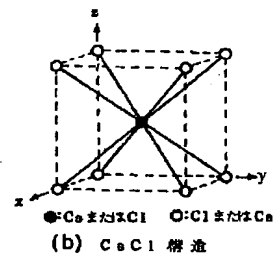
10 ガラス基板、12 透明陽極電極、14 正孔輸送層、16 発光層、18 電子注入層(アルカリ土類金属のフッ化物)、20 金属陰極電極。

(8)

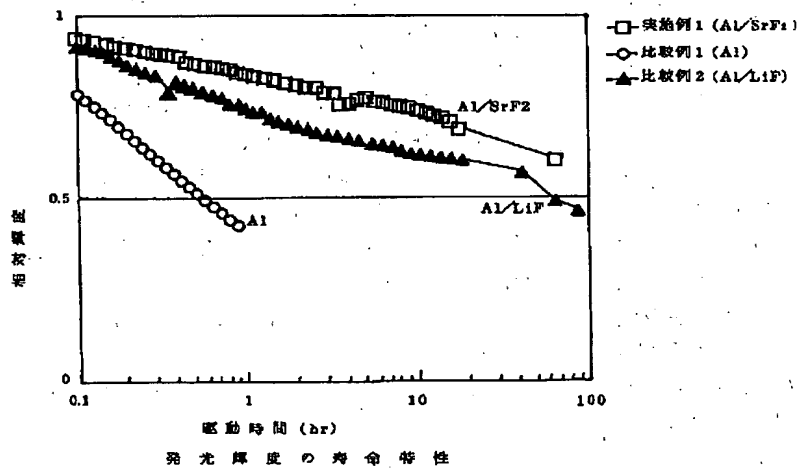
【図1】



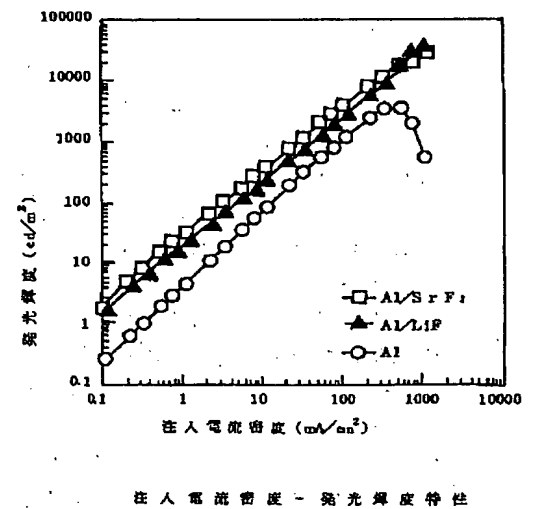
【図2】



【図3】

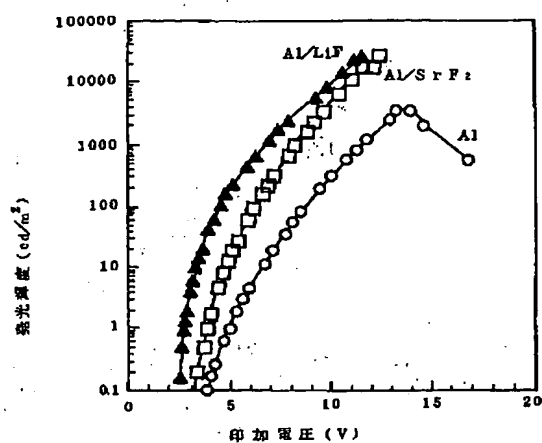


【図5】



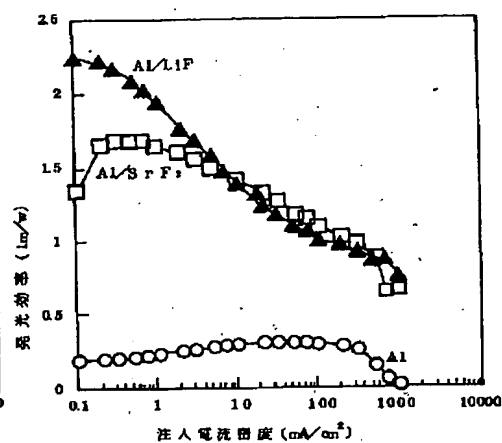
(9)

【図4】



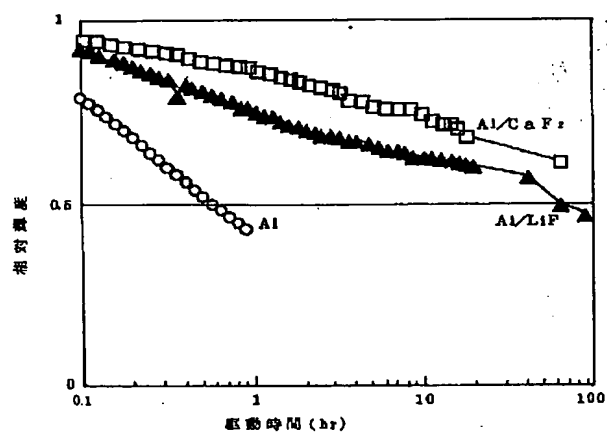
印加電圧－発光輝度特性

【図6】



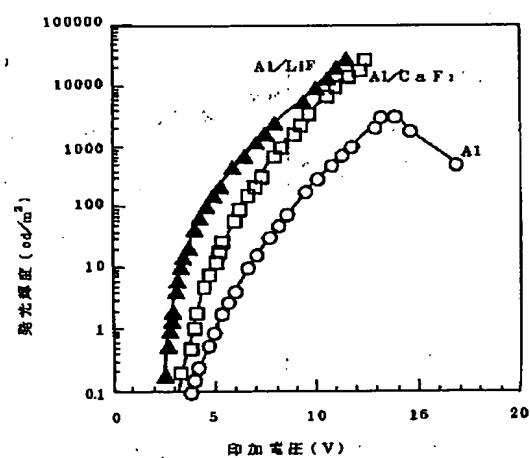
注入電流密度－発光効率特性

【図7】



発光輝度の寿命特性

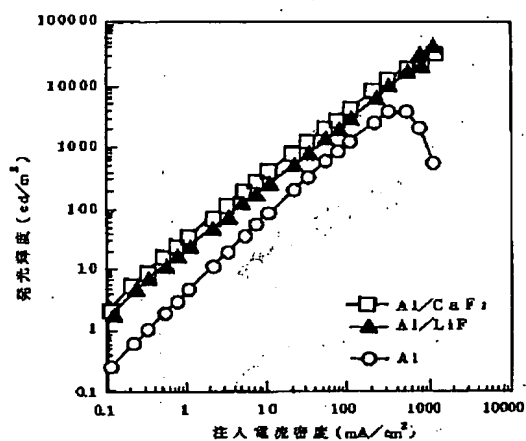
【図8】



印加電圧－発光輝度特性

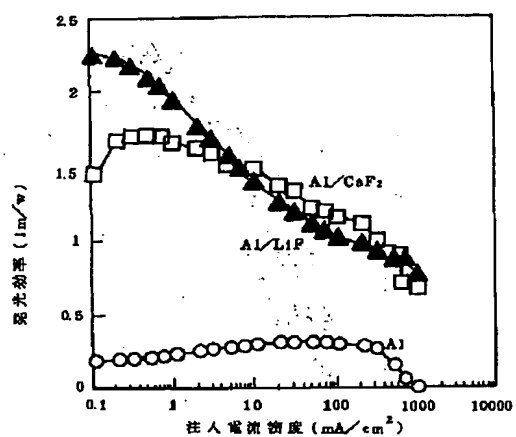
(10)

【図9】



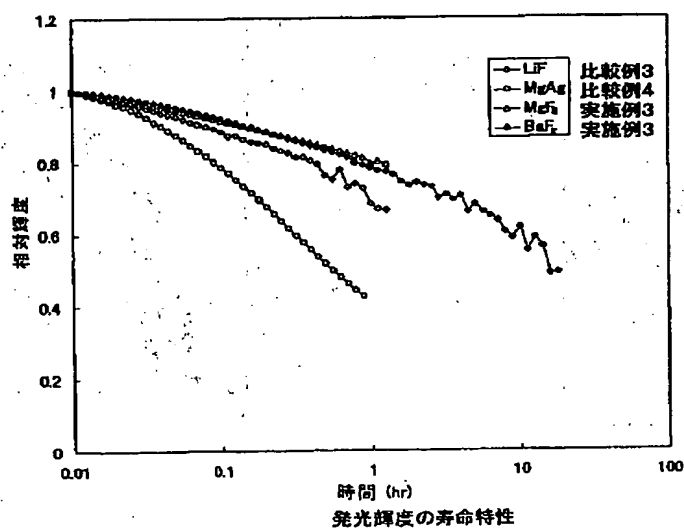
注入電流密度-発光強度特性

【図10】



注入電流密度-発光効率特性

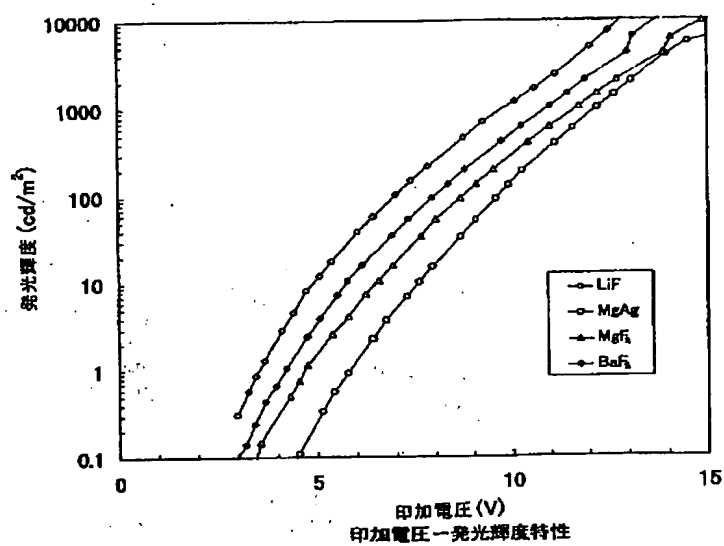
【図11】



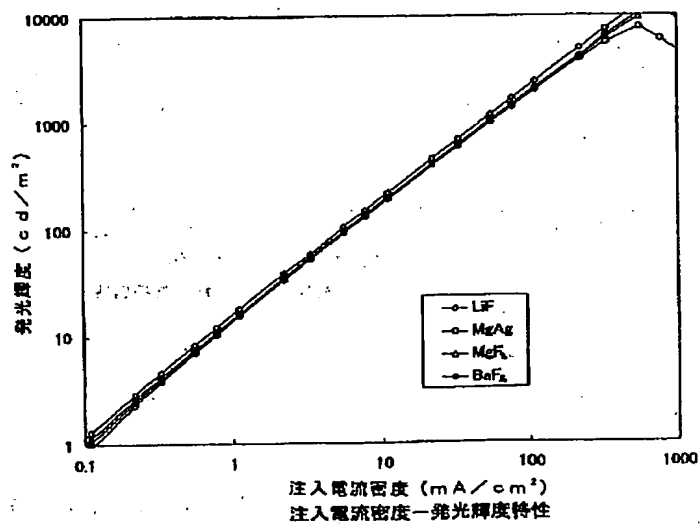
発光強度の寿命特性

(11)

【図12】

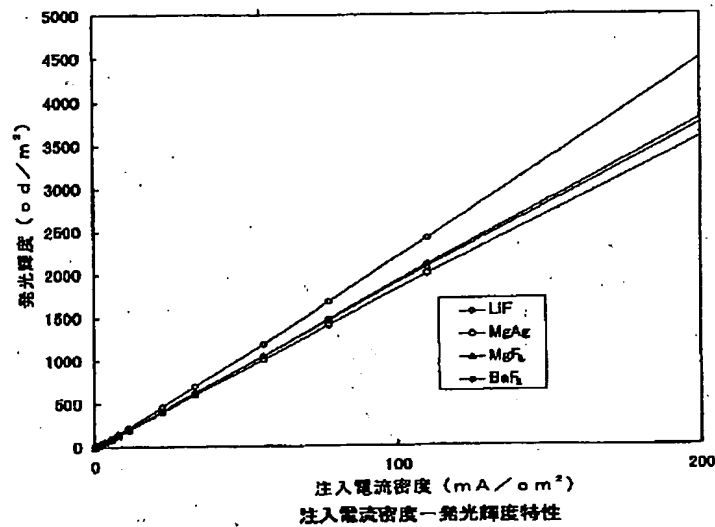


【図13】

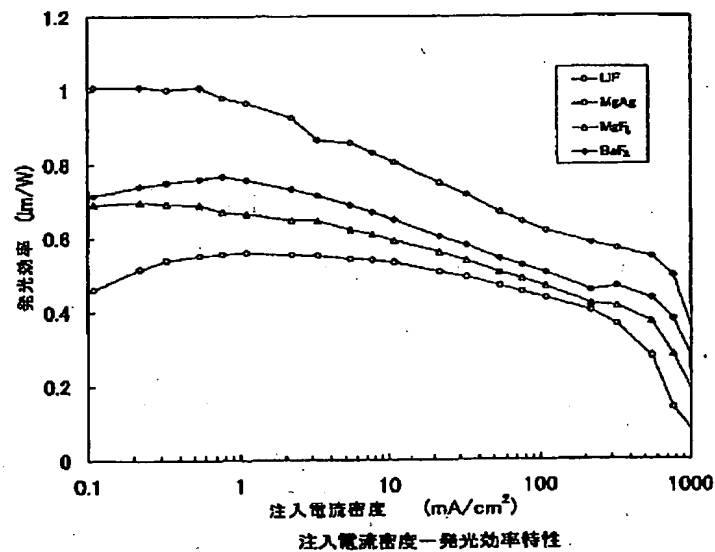


(12)

【図14】



【図15】



フロントページの続き

(72)発明者 時任 静士
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 多賀 康訓
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-191490

(43)Date of publication of application : 13.07.1999

(51)Int.Cl.

H05B 33/14

H05B 33/22

(21)Application number : 09-360274

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB
INC

(22)Date of filing : 26.12.1997

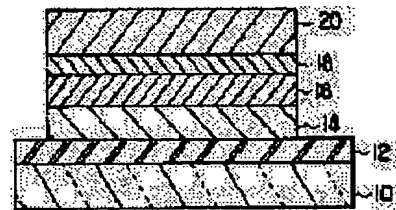
(72)Inventor : HOSOKAWA HIDEKI
FUJIKAWA HISAYOSHI
TOKITOU SEIJI
TAGA YASUNORI

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prolong the life of an organic EL element.

SOLUTION: A transparent positive electrode 12, a positive hole transport layer 14, a luminescence layer 16, an electron injection layer 18, and a metal negative electrode 20 are formed on a glass substrate 10. As the material for the electron injection layer 18, a material containing the fluoride of alkaline-earth metal (MgF_2 , CaF_2 , SrF_2 , BaF_2) is used. The thickness of the electron injection layer 18 is favorably, for example, 0.1 nm to 20 nm. The fluoride of alkaline-earth metal has little reactivity when water comparing with the compound of alkaline metal or the oxide of alkaline-earth metal and hardly absorbs water. The lifetime of the element can be markedly extended with compared with the conventional element as maintaining as high as characteristics of the conventional organic EL element, using the compound of the alkaline metal or the oxide of alkaline-earth metal.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Between the transparence anode plate electrode formed on the substrate, and a cathode electrode, an electron hole transportation layer, *** the luminous layer and electron injection layer which consist of an organic material in this order, and an electron hole is poured into said luminous layer through said electron hole transportation layer from said anode plate electrode. It is the organic electroluminescent element which makes said luminous layer emit light by pouring an electron into said luminous layer through said electron injection layer from said cathode electrode. As said electron injection layer The organic electroluminescent element characterized by using the ingredient containing the fluoride of alkaline earth metal.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] the organic electroluminescent element (henceforth an organic EL device) which makes a luminous layer emit light by this invention's equipping inter-electrode [of a pair] with an electron hole transportation layer, the luminous layer which consists of an organic material, and an electron injection layer, and pouring a carrier into a luminous layer through an electron hole transportation layer and an electron injection layer from two electrodes — it is especially related with the electron injection layer.

[0002]

[Description of the Prior Art] The flat-surface display using an organic EL device and the flat-surface light source are capturing the big spotlight as a next-generation display ingredient, and researches and developments are done briskly. If an organic EL device is used especially, the high quality display which has the descriptions, such as a direct-current low-battery drive, a high angle of visibility, and spontaneous light, can be realized, and it is thought that the utility value is very high.

[0003] An organic EL device makes basic structure the laminating of the transparent electrode (anode plate) / luminous layer / metal electrode on a glass substrate (cathode), the big matter of a work function is used for an anode plate, the small matter of a work function is used for cathode, and the organic material is used for the luminous layer. And the electron hole and electron which are poured into a luminous layer from two electrodes emit light by recombining by the luminous layer.

[0004] On the occasion of utilization of such an organic EL device, that a component life is short poses a problem. In order for the cause of a short life to make high electron injection effectiveness from cathode to a luminous layer and to maintain the stability as a cathode electrode, using the alloy of the small (activity) metal Mg of a work function and the large (it is stable) metal Ag of a work function as a cathode material is mentioned. In the case of such an alloy electrode, rapid oxidation is not produced like the electrode of Mg simple substance, but it reacts gradually with the moisture in atmospheric air, oxidation progresses, and it is because it deteriorates.

[0005] On the other hand, as shown in JP,9-17574,A, preparing an electron injection layer between a luminous layer and a metal cathode electrode, using a metal with large work functions, such as aluminum, for a cathode electrode, and using the compound (an oxide, a peroxide, a multiple oxide, a halogenide, a nitride, alkali-metal salt) of alkali metal or the oxide of alkaline earth metal as an electron injection layer is proposed. Since it is chemically stable as compared with the alkali metal of a simple substance, these ingredients are using the compound of these alkali metal, or the oxide of alkaline earth metal for an electron injection layer, and the reinforcement of a component is possible for them. Moreover, it is found out by preparing such an electron injection layer that electronic injection efficiency etc. improves. The improvement in this injection efficiency originates in an electron becoming the obstruction over the electron at the time of seeing an organic luminous layer from a cathode electrode falls, and is easy to be poured into a luminous layer with the compound of the alkali metal of an electron injection layer, or the oxide of alkaline earth metal. For this reason, even if it uses the big ingredient of a work function as a cathode electrode, the efficient electron injection in low driver voltage becomes possible, and it will

contribute to improvement in the luminous efficiency of a component.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, if the compound (an oxide, a peroxide, a multiple oxide, a halogenide, a nitride, alkali-metal salt) of these alkali metal used for the electron injection layer and the oxide of alkaline earth metal are compared with an alkali-metal simple substance, although they are stable, it has adsorption and the deliquescent property of moisture. For this reason, after the component after membrane formation is formed during membrane formation, it will react with water, and a cathode electrode will oxidize with the water to which the compound itself deteriorated or stuck, and the life of a component is still inadequate.

[0007] This invention is made in order to solve the above-mentioned technical problem, and a component life aims [this invention] at offer of an organic EL device with high luminous efficiency for a long time.

[0008]

[Means for Solving the Problem] Between the transparence anode plate electrode which this invention was made in order to attain the above-mentioned purpose, and was formed on the substrate, and a cathode electrode An electron hole transportation layer, the luminous layer which consists of an organic material, and an electron injection layer are ****(ed) in this order. It is the organic EL device which makes said luminous layer emit light by pouring an electron hole into said luminous layer through said electron hole transportation layer from said anode plate electrode, and pouring an electron into said luminous layer through said electron injection layer from said cathode electrode. As said electron injection layer It is characterized by using the ingredient containing the fluoride of alkaline earth metal.

[0009] Moreover, in this invention, it is suitable for the thickness of this electron injection layer to consider as within the limits of 0.1nm – 20nm.

[0010] In this invention, the improvement of the stability of an organic EL device and the life of a component is enabled by using the fluoride (MgF_2 , CaF_2 , SrF_2 , BaF_2) of alkaline earth metal for an electron injection layer in this way. This is because reactivity with water is low compared with the compound of the alkali metal with which the fluoride of alkaline earth metal is used conventionally, or the oxide of alkaline earth metal and there is little water absorption under membrane formation. Moreover, it is also one of the reasons after membrane formation that low absorptivity is shown also to invasion of the water from the outside. Furthermore, since the melting point is high compared with the compound of alkali metal, the fluoride of alkaline earth metal can also improve heat-resistant stability. Moreover, in this invention, by preparing an electron injection layer, the improvement in ease [the electron injection from a cathode electrode to a luminous layer], i.e., electron injection effectiveness, is possible, driver voltage of a component can be made low, and high luminous efficiency can be realized.

[0011] The compound of alkali metal or the oxide of alkaline earth metal is equipped with face centered cubic structure (NaCl structure) like drawing 2 (a), or body-centered cubic structure (CsCl structure) like drawing 2 (b). the structure where Cl^- (or Na^+) enters the clearance between octahedrons where Na^+ (or Cl^-) constitutes face centered cubic structure — it is — the surroundings of each Na^+ — six Cl^- being located — every — six Na^+ is located in the surroundings of Cl^- . Cl^- (or Cs^+) is located at each lattice point of hexahedron, and, as for body-centered cubic structure, Cs^+ (or Cl^-) is located in the intersection of the diagonal line of each lattice point, i.e., the core of hexahedron.

[0012] On the other hand, the fluoride of alkaline earth metal equips the business of fluorite (CaF_2) structure or drawing 2 (d) with rutile (TiO_2) structure like drawing 2 (c). F^- has entered the gap of a tetrahedron where for example, calcium $^{2+}$ takes face centered cubic structure, and calcium $^{2+}$ constitutes fluorite structure. And eight F^- is located in the surroundings of each calcium $^{2+}$, and four calcium $^{2+}$ is located in the surroundings of F^- — each. Ti^{4+} takes body-centered cubic lattice structure, six O^{2-} is located in the surroundings of this Ti^{4+} , this six O^{2-} constitutes octahedron, and, as for rutile structure, three Ti^{4+} is located in the surroundings of each O^{2-} .

[0013] In order that the crystal structure of the fluoride of an alkaline earth metal may take fluorite structure or rutile structure in this way, while it cannot absorb water easily and does not show

deliquescence, when an electron injection layer is constituted, it can form the uniform film. Therefore, the luminescence nonuniformity on the luminescence side of an organic EL device becomes small, and contributes also to the improvement in a property of a component.

[0014] Moreover, in this invention, as long as it is not restricted to the fluoride independent of alkaline earth metal but contains one fluoride of the alkaline earth metal as an ingredient of an electron injection layer, the compound of alkali metal and the oxide of alkaline earth metal may be included in others.

[0015]

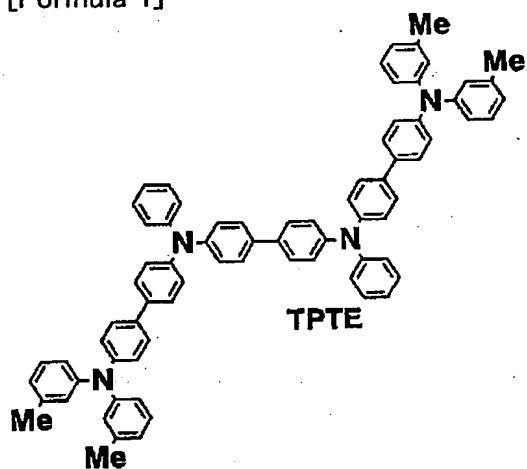
[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt (henceforth an operation gestalt) of operation of this invention is explained based on a drawing.

[0016] Drawing 1 is drawing showing the configuration of the organic EL device concerning this operation gestalt. The transparence anode plate electrode 12 is formed in the top face of a glass substrate 10. As for this transparence anode plate electrode 12, ITO (Indium Tin Oxid), SnO₂, In₂O₃, etc. are used. On the transparence anode plate electrode 12, laminating formation of the electron hole transportation layer 14 and luminous layer 16 which consist of an organic material is carried out.

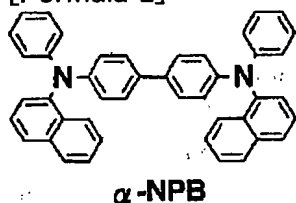
[0017] An aromatic amine system ingredient is mainly used for the electron hole transportation layer 14. For example, TPTE (triphenylamine tetramer) which is expressed to a bottom type (1), and alpha-NPB (Bis [N-(1-naphthyl)-N-phenyl] benzidine) which is expressed to a bottom type (2) are suitable.

[0018]

[Formula 1]



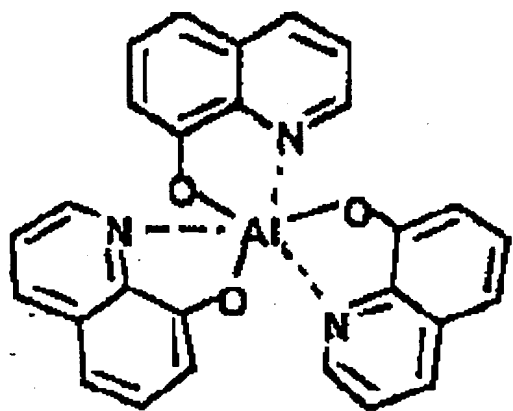
[Formula 2]



Moreover, any ingredient of the known reported until now may be used for a luminous layer 16. For example, the ingredient from blue as shown in chemical formula (3) – (20) to yellowish green luminescence is available.

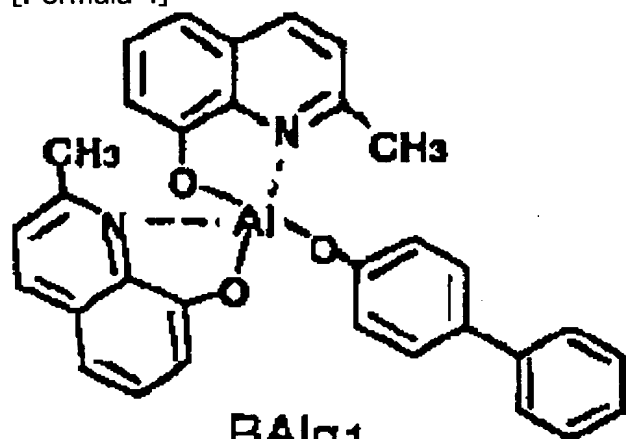
[0019]

[Formula 3]



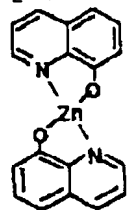
Alq3

[Formula 4]



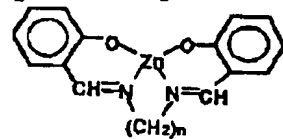
BAlq1

[Formula 5]



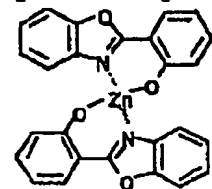
Znq2

[Formula 6]



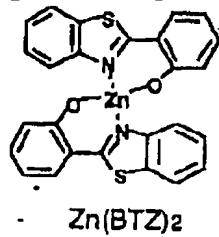
1AZM-Hex

[Formula 7]

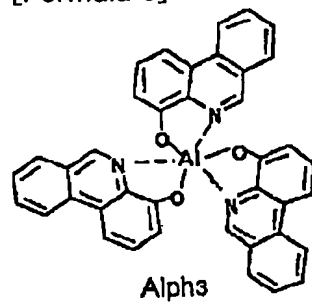


Zn(BOZ)₂

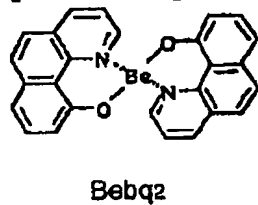
[Formula 8]



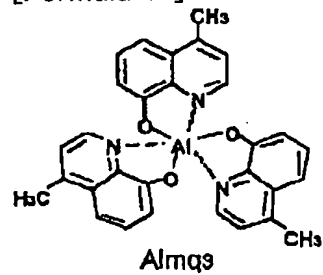
[Formula 9]



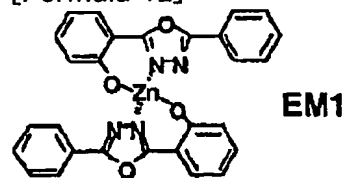
[Formula 10]



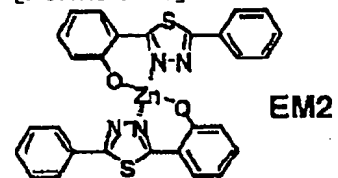
[Formula 11]



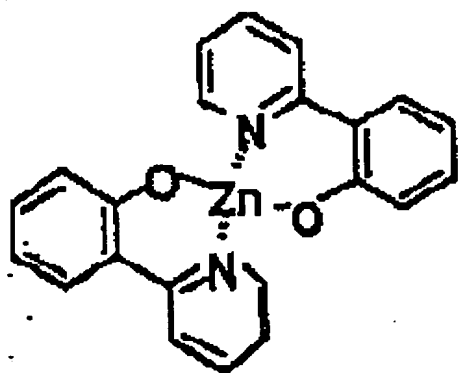
[Formula 12]



[Formula 13]

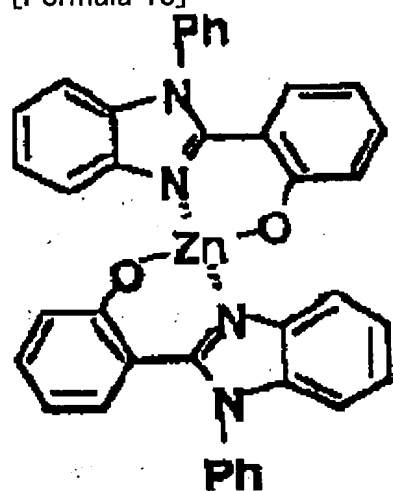


[Formula 14]



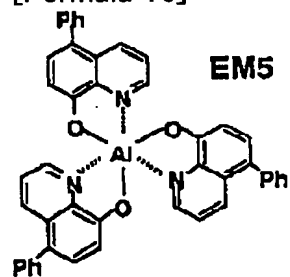
EM3

[Formula 15]



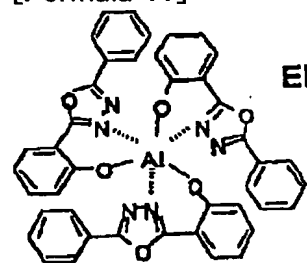
EM4

[Formula 16]



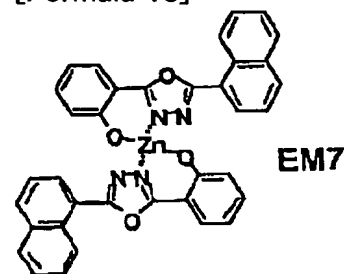
EM5

[Formula 17]



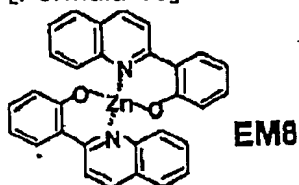
EM6

[Formula 18]

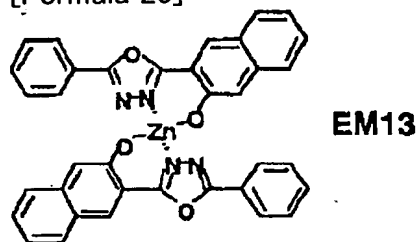


EM7

[Formula 19]



[Formula 20]

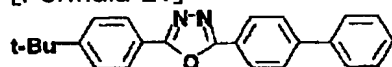


On the luminous layer 16, the electron injection layer 18 which contains as an ingredient the fluoride (MgF₂, CaF₂, SrF₂, BaF₂) of the alkaline earth metal which is the description of this operation gestalt is formed. Let this electron injection layer 18 in general be the thickness within the limits of 0.1nm – 20nm. The metal cathode electrode 20 is formed on the electron injection layer 18. Especially the ingredient of this metal cathode electrode 20 is not limited, for example, general aluminum, general Ag, etc. are available, and also metallic materials, such as Au, Cu, and Cr, are sufficient as it, and transparent conductive oxides, such as ITO and ZnO, may be further used for it.

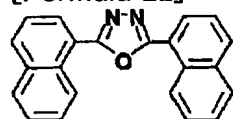
[0020] Moreover, the electronic transportation layer which is not illustrated may be prepared between a luminous layer 16 and the electron injection layer 18. As an ingredient of this electronic transportation layer, the ingredient of an oxy-diazole system as shown, for example in chemical formula (21) – (24) etc. is available.

[0021]

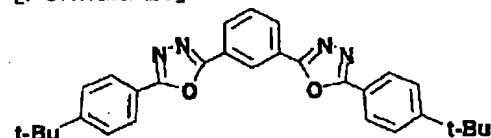
[Formula 21]



[Formula 22]



[Formula 23]



[Formula 24]



[0022]

[Example] [An example 1], next the example 1 of the organic EL device of this invention shown in drawing 1 are explained.

[0023] the glass substrate 10 with which ITO is beforehand formed as a transparency anode plate electrode 12 as a substrate — using — this substrate — receiving — organic alkali cleaner SEMIKO —

clean — ultrasonic cleaning was performed in order of 56 (fruity chemistry), pure water, an acetone, and ethanol. In order to remove the organic pollutant on the front face of ITO after that, UV ozonization was performed and the substrate was quickly set in the vacuum evaporation system. Next, it equipped with the mask for organic film in equipment in the vacuum, and membranes were formed as organic film with carbon crucible heating in order of the triphenylamine tetramer layer (electron hole transportation layer 14) and the quinolinol aluminum complex (luminous layer 16).

[0024] Then, the mask was changed into the thing for cathode in the vacuum, with the vacuum deposition method, the electron injection layer 18 with a thickness of 0.5nm was formed, Knudsen cell heating of the fluoride SrF_2 of alkaline earth metal was carried out, Knudsen cell heating of the aluminum was carried out continuously, and the metal cathode electrode 20 with a thickness of 150nm was formed. In addition, in formation of each film, the degree of vacuum in a vacuum evaporation system was set as 2×10^{-6} or less Torrs, and the membrane formation rate was further made [SrF_2 / 2 / the organic film and] into 50 – 100 nm/min about about 3 nm/min and aluminum. Moreover, in this example, the luminescence area of an organic EL device is set as 2.9mm.

[0025] The evaluation result of the life property of the luminescence brightness of the organic EL device (metal cathode electrode aluminum / electron injection layer SrF_2) created by the approach of such an example 1, an applied-voltage-luminescence brightness property, an inrush current consistency-luminescence brightness property, and an inrush current consistency-luminous efficiency property is explained with reference to drawing 3 – drawing 6 below. In addition, as an example 1 of a comparison, using the organic EL device of the structure where an electron injection layer is not prepared between the metal cathode electrode aluminum and a luminous layer, and the organic EL device of the structure equipped with the electron injection layer which consists of a fluoride LiF of the metal cathode electrode aluminum and alkali metal as an example 2 of a comparison, these components are formed on the same conditions as the above-mentioned example 1, and it is comparing with the organic EL device of an example 1 about each property by each drawing 3 – drawing 6.

[0026] drawing 3 — the life property of luminescence brightness — it is — an axis of ordinate — relative luminance and an axis of abscissa — a logarithm — the drive time amount (elapsed time) of a component with a shaft is shown. Moreover, drawing 3 shows the component life until a sink and luminescence brightness become a component in early one half (relative luminance 0.5) in 1mA (11 mA/cm²) of direct currents as a drive current in the chamber which fully carried out the nitrogen purge to the organic EL device of the above-mentioned example 1 and the examples 1 and 2 of a comparison. As shown in drawing 3, relative luminance has fallen or less to 0.5 in about 0.5 hours, and the life of the example 1 of a comparison without an electron injection layer is very short. In the example 2 of a comparison equipped with the electron injection layer of LiF , 0.5 or less have been the relative luminance in about 60 hours. It turns out to these that the life of a component is long by relative luminance not falling about to 0.6 near for drive time amount 60 hours, but the fluoride SrF_2 of alkaline earth metal being used for the organic EL device of an example 1 as an electron injection layer.

[0027] Drawing 4 shows the applied-voltage-luminescence brightness property of each organic EL device of an example 1, the example 1 of a comparison, and the example 2 of a comparison, an axis of ordinate is luminescence brightness (cd/m²), and an axis of abscissa is the applied voltage (V) of a between [anode plate-cathode]. As shown in drawing 4, although the component of an example 1 is somewhat inferior to the component of the example 2 of a comparison, as compared with the component of the example 1 of a comparison without an electron injection layer, sufficient low-battery drive is possible for it.

[0028] Drawing 5 shows the inrush current consistency-luminescence brightness property of the organic EL device of an example 1 and the examples 1 and 2 of a comparison. Moreover, drawing 6 shows the inrush current consistency-luminous efficiency property. in addition, drawing 5 — setting — an axis of ordinate — luminescence brightness (cd/m²) and an axis of abscissa — a logarithm — an inrush current consistency (mA/cm²) with a shaft, and drawing 6 — setting — an axis of ordinate — luminous efficiency (lm/W) and an axis of abscissa — a logarithm — it is an inrush current consistency (mA/cm²)

with a shaft. As shown in drawing 5, the luminescence brightness to the inrush current consistency of the organic EL device of an example 1 is almost equivalent to the example 2 of a comparison, and as shown in drawing 6, the high luminous efficiency property that the organic EL device of an example 1 is comparable as the example 2 of a comparison is acquired also about luminous efficiency.

[0029] It makes it possible to lengthen the life of a component five to about ten, realizing high luminous efficiency comparable as this to the component (example 2 of a comparison) using the fluoride of alkali metal as an electron injection layer according to the organic EL device of an example 1, if it collects above.

[0030] In the [example 2] example 2, the organic EL device using CaF_2 (0.5nm in thickness) which is similarly the fluoride of alkaline earth metal is produced as an ingredient of an electron injection layer instead of SrF_2 (0.5nm in thickness) of the above-mentioned example 1. The ingredient and manufacture conditions of other layers except changing an ingredient are the same as an example 1.

[0031] The evaluation result of the life property of the luminescence brightness in the organic EL device of the organic EL device (metal cathode electrode aluminum / electron injection layer CaF_2) of an example 2, an example 1, and the same examples 1 and 2 of a comparison, an applied-voltage-luminescence brightness property, an inrush current consistency-luminescence brightness property, and an inrush current consistency-luminous efficiency property is shown in drawing 7 - drawing 10.

[0032] Drawing 7 is the life property of the luminescence brightness of each organic EL device of an example 2 and the examples 1 and 2 of a comparison. As shown in drawing 7, as well as (refer to an example 1 and drawing 3) the case where SrF_2 is used when relative luminance does not fall about to 0.6 near for drive time amount 60 hours but the fluoride CaF_2 of alkaline earth metal is used for the organic EL device of an example 2 as an electron injection layer, it turns out that the life of a component is long.

[0033] Drawing 8 shows the applied-voltage-luminescence brightness property of each organic EL device of an example 2, the example 1 of a comparison, and the example 2 of a comparison. As shown in drawing 8, although it is somewhat inferior to the component of the example 2 of a comparison, as compared with the component of the example 1 of a comparison without an electron injection layer, sufficient low-battery drive is possible also in the organic EL device of an example 2 like the component of the above-mentioned example 1 (refer to drawing 4).

[0034] Drawing 9 shows the inrush current consistency-luminescence brightness property of the organic EL device of an example 2 and the examples 1 and 2 of a comparison, and drawing 10 shows the inrush current consistency-luminous efficiency property of each component. As shown in drawing 9, the luminescence brightness to the inrush current consistency of the organic EL device of an example 2 is almost equivalent to the example 2 of a comparison, and the high luminous efficiency property that the organic EL device of an example 2 is comparable as the example 2 of a comparison is acquired as luminous efficiency is also shown in drawing 10. Thus, the high property is acquired like the example 1 about the luminescence brightness property of as opposed to the inrush current consistency in the organic EL device of an example 2, and luminous efficiency (refer to drawing 5 and drawing 6).

[0035] In the [example 3] example 3, the organic EL device using BaF_2 and MgF_2 which are similarly the fluoride of alkaline earth metal (0.5nm in thickness) was produced as an electron injection layer instead of SrF_2 and CaF_2 of the above-mentioned examples 1 and 2 (0.5nm in thickness). Ingredients other than an electron injection layer are the same as that of an example 1. However, thickness of the electron hole transportation layer of an organic material and a luminous layer is thickened with 70nm, respectively. Moreover, it takes out, and in this example 3, after producing the organic film, in order to change into the mask for metal electrodes, the sample is taken out in atmospheric air at once. Other manufacture conditions are the same as an example 1.

[0036] The organic EL device of an example 3 (metal cathode electrode aluminum / electron injection layer BaF_2 , metal cathode electrode aluminum / electron injection layer MgF_2), The example 3 (metal cathode electrode aluminum / electron injection layer LiF) of a comparison equipped with the organic film of the same thickness, The evaluation result of the life property of each luminescence brightness of

the example 4 (with the metal cathode electrode MgAg and no electron injection layer) of a comparison equipped with the same organic film, an applied-voltage-luminescence brightness property, an inrush current consistency-luminescence brightness property, and an inrush current consistency-luminous efficiency property is shown in drawing 11 - drawing 15 . In addition, the MgAg electrode as a metal cathode electrode is an electrode currently generally used together with aluminum electrode etc.

[0037] Drawing 11 is the life property of luminescence brightness. an example 3 — component production — it is in process and the sample is once put to atmospheric air for mask exchange. For this reason, in order that water may stick to the organic film compared with the property of examples 1 and 2, the reduction-by-half life of brightness is short. However, compared with the examples 3 and 4 of a comparison produced on the same conditions, as for the organic EL device using BaF2 and MgF2 of an example 3, the life is improved sharply. It turns out that a sample is taken out in atmospheric air before metal cathode electrode membrane formation, a component property becomes stable and the reduction-by-half life of brightness also becomes sufficiently long by using BaF2 and MgF2 which are the fluoride of alkaline earth metal as an electron injection layer even if it is the conditions on which water stuck to the front face of the organic film.

[0038] Drawing 12 shows the applied-voltage-luminescence brightness property of the organic EL device of an example 3 and the examples 3 and 4 of a comparison. Although the component using BaF2 and MgF2 of an example 3 has a little high luminescence starting potential compared with the example 3 of a comparison, luminescence starting potential is low and sufficient low-battery drive is more possible for it than the example 4 of a comparison which is not equipped with an electron injection layer.

[0039] Drawing 13 shows the inrush current consistency-luminescence brightness property of the organic EL device of an example 3 and the examples 3 and 4 of a comparison. in addition, drawing 13 — setting — an axis of ordinate — a logarithm — luminescence brightness (cd/m²) with a shaft, and an axis of abscissa — a logarithm — it is an inrush current consistency (mA/cm²) with a shaft. Moreover, drawing 14 expresses the luminescence brightness of a before [the inrush current consistency 0 - 200 mA/cm²] about the property of drawing 13 . As shown in drawing 13 and drawing 14 , the luminescence brightness to the inrush current consistency of the component of an example 3 is almost the same as that of the examples 3 and 4 of a comparison.

[0040] Moreover, drawing 15 shows inrush current consistency-luminous efficiency. Although mist and luminous efficiency are falling from the component of aluminum/LiF of the example 3 of a comparison as shown in drawing 15 , it turns out that sufficient luminous efficiency is acquired compared with the component of the MgAg electrode of the example 4 of a comparison. Thus, even if it makes thickness of the organic film thicker than examples 1 and 2, or the process in the inside of atmospheric air was added before metal cathode electrode formation and it will be stuck to the organic film front face by water, a component is producible to stability. And the high property is acquired like examples 1 and 2 with the inrush current consistency-luminescence brightness property and the inrush current consistency-luminous efficiency property.

[0041]

[Effect of the Invention] As explained above, by this invention, compared with the compound of alkali metal, or the oxide of alkaline earth metal, reactivity with water is small, and it is hard to absorb water by using the fluoride of alkaline earth metal as an ingredient of an electron injection layer, and this is enabled to prolong the life as an organic EL device. On the other hand, luminous efficiency of a component can be made comparable as the case where the compound of the conventional alkali metal and the oxide of alkaline earth metal are used. Therefore, the long organic EL device of a life can be obtained with high luminous efficiency.

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing showing the configuration of the organic EL device concerning the operation gestalt of this invention.

[Drawing 2] It is drawing showing a difference of the crystal structure of the fluoride of alkaline earth metal, the compound of alkali metal, and the oxide of alkaline earth metal.

[Drawing 3] It is drawing showing the life of the luminescence brightness of the organic EL device of an example 1 and the example of a comparison.

[Drawing 4] It is drawing showing the relation between the applied voltage of the organic EL device of an example 1 and the example of a comparison, and luminescence brightness.

[Drawing 5] It is drawing showing the relation between the inrush current consistency of the organic EL device of an example 1 and the example of a comparison, and luminescence brightness.

[Drawing 6] It is drawing showing the relation between the inrush current consistency of the organic EL device of an example 1 and the example of a comparison, and luminous efficiency.

[Drawing 7] It is drawing showing the life of the luminescence brightness of the organic EL device of an example 2 and the example of a comparison.

[Drawing 8] It is drawing showing the relation between the applied voltage of the organic EL device of an example 2 and the example of a comparison, and luminescence brightness.

[Drawing 9] It is drawing showing the relation between the inrush current consistency of the organic EL device of an example 2 and the example of a comparison, and luminescence brightness.

[Drawing 10] It is drawing showing the relation between the inrush current consistency of the organic EL device of an example 2 and the example of a comparison, and luminous efficiency.

[Drawing 11] It is drawing showing the life of the luminescence brightness of the organic EL device of an example 3 and the example of a comparison.

[Drawing 12] It is drawing showing the relation between the applied voltage of the organic EL device of an example 3 and the example of a comparison, and luminescence brightness.

[Drawing 13] It is drawing showing the relation between the inrush current consistency of the organic EL device of an example 3 and the example of a comparison, and luminescence brightness.

[Drawing 14] It is drawing in which having expanded a part of drawing 3, and having shown the property.

[Drawing 15] It is drawing showing the relation between the inrush current consistency of the organic EL device of an example 3 and the example of a comparison, and luminous efficiency.

[Description of Notations]

10 A glass substrate, 12 A transparence anode plate electrode, 14 An electron hole transportation layer, 16 A luminous layer, 18 An electron injection layer (fluoride of alkaline earth metal), 20 Metal cathode electrode.

[Translation done.]